

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-034160

(43)Date of publication of application : 06.02.1996

(51)Int.Cl.

B41M 5/00

B41M 5/40

B41M 5/38

G03G 7/00

(21)Application number : 06-191900

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 22.07.1994

(72)Inventor : KOBAYASHI TAKASHI
TANI YOSHIO

(54) RECORDING SHEET

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a recording sheet capable of obtaining a detailed image free from ink blur or an ink sump, having excellent water resistance and suitable for ink jet recording.

CONSTITUTION: In a recording sheet wherein a colorant receiving layer is provided on a support, the colorant receiving layer is obtained by coating the surface of a layer consisting of inorg. fine particles and a water-soluble resin with a soln. containing a silane coupling agent having a quaternary ammonium salt to dry the formed coating layer.

200209928-3

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-34160

(43) 公開日 平成8年(1996)2月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/00 5/40 5/38	B	7267-2H 7267-2H	B 4 1 M 5/ 26 1 0 1 H	
審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 8 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平6-191900

(22) 出願日 平成6年(1994)7月22日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 小林 孝史

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 谷 善夫

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 柳川 泰男

(54) 【発明の名称】 記録用シート

(57) 【要約】

【目的】 インク滲みやインク溜まりの無い精細な画像を得ることができ、且つ優れた耐水性を有するインクジェット記録に適した記録用シートを提供する。

【構成】 支持体上に色材受容層が設けられてなる記録用シートにおいて、該色材受容層が、無機微粒子及び水溶性樹脂からなる層の表面に、第四級アンモニウム塩を有するシランカップリング剤を含む溶液を、塗布、乾燥することにより得られる層であることを特徴とする記録用シート。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に色材受容層が設けられてなる記録用シートにおいて、該色材受容層が、無機微粒子及び水溶性樹脂からなる層の表面に第四級アンモニウム塩を有するシランカップリング剤を含む溶液を、塗布、乾燥することにより得られる層であることを特徴とする記録用シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は色材を用いて記録する記録シートに関するものである。特に、インクジェット記録、熱転写記録及び電子写真記録等により画像シートを形成するための記録シートに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、情報産業の急速な発展に伴い、種々の情報処理システムが開発され、また、それぞれの情報システムに適した記録方法及び装置も開発され、採用されている。このような記録方法の中で、インクジェットあるいはプロッターを用いたインク記録、及び溶融型色材あるいは昇華型色材を用いた感熱転写記録においては、使用する装置が、軽量かつコンパクト化され、騒音もなく、操作性、保守性にも優れたものとなっている。さらに、このような記録方法で使用する装置はカラー化も容易であることから、最近広く使用されている。また、従来の電子写真方式においてもカラー化が進み高解像度でフルカラーのプリンター、複写機が開発され商品化されてきている。

【0003】 インクジェット方式は各種の方式が開発されているが、物性的には大きく分けて水溶性色素を含む色素溶液（水性インク）を用いる方法、及び油溶性色素を含む色素溶液（油性インク）を用いる方法、そして色素を含有した低融点固形ワックス（ワックスインク）を熱溶融させて用いる方法の三種がある。主流は水性インクを使用するタイプである。何れにしてもインク記録シートに液状の微粒滴を吐出させて画像を形成する方法である。

【0004】 感熱転写方式は、大きくわけて二種の方式があり、第 1 の方式は支持体上に塗工された熱溶融性のインクを支持体側から熱印加し熱印加したパターン状に溶融させて被記録シートに転写させて画像を得る方法（溶融熱転写）であり、第 2 の方式は支持体上に高軟化点の樹脂と昇華性染料からなる感熱記録材料に前者と同様に支持体側から熱印加し、熱印加したパターン状に昇華染料を昇華させ被記録シートに転写させて画像を得る方法（昇華熱転写）である。電子写真方式は帯電した光導電層に光パターンを与えて静電潜像を形成し、トナー現像後に被記録シートに転写し、熱でトナーを溶融定着する方法が主流である。

【0005】 一方、次のような用途では、透明シートを使用する必要がある、多くは表面に色材受容（吸収）層

を設けた透明フィルムを用いて上記のようにして画像形成し記録シートを作成する。例えば、会議等でスライドに代わり使用される機会が増えている OHP フィルム、印刷ポスターや表示板の代わりに使用される機会が増えているバックライトディスプレイ用フィルム、及び第二原図用フィルム等を挙げることができる。

【0006】 これらの記録方式で画像形成された透明フィルムは、得られる画像の色相、彩度、明度に加えて、色材が被記録シートの表面に強固に接着していることが必要であり、さらにインクジェット記録の場合では、精細な画像を得る上で液状インクを早く吸収し、インクニジミやインク溜まりの無いこと、また水の付着によりインクが滲み難いこと（耐水性）等が要求される。

【0007】 これらの問題点を解決する為に、従来から様々な提案がなされている。例えば、インクジェット記録の場合、ジメチルアンモニウムクロライド重合物あるいはポリビニルアルコールのカチオン変性物等のカチオン系ポリマーを用いた記録材料が、特開昭 59-20696 号公報あるいは特開昭 60-245585 号公報に記載されている。これらはポリマーの親水性基あるいは解離性基による水性インクの浸透効果を利用したものであり、膜を厚くした場合でも十分なインク吸収速度が得られず、また混色滲みの抑制が不十分で画像の解像度が満足できるものではなく、また耐水性も充分とはいえなかった。

【0008】 さらに色材受容層に多孔質無機顔料を用いる方法が、特開昭 55-144172 号公報、特開昭 56-148584 号公報、特開昭 56-148585 号公報、特開昭 62-273881 号公報、特公平 3-24906 号公報及び特開昭 60-245588 号公報等に提案されている。更に、各種のシリカ粒子を用いる方法が、特開昭 55-51583 号公報（非膠質シリカの使用）、特開昭 56-148583 号公報（微粉ケイ酸の使用）、特開昭 61-19389 号公報（コロイダルシリカの使用）に提案されている。層の空隙率が一般に高く、インク吸収速度は大きいものが多いが、混色滲みの抑制が不十分で画像の解像度において満足できるものではない。

【0009】 また、シランカップリング剤で表面処理したシリカ粒子を含有する色材受容層を有する記録材料が、特開昭 62-178384 号公報及び特公平 3-24905 号公報に記載されている。解像度は幾分向上するものの、空隙率の低下があるのでインク吸収性が満足できなくなる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者は、特に上記インク吸収性と混色滲みの抑制が充分で画像の解像度が高い記録シートを得るために種々検討を重ねてきた。そして、色材受容層を形成後、第四級アンモニウム塩を有するシランカップリング剤の溶液を塗布、含浸して乾燥

10

20

30

40

50

することにより、上記解像度の高い記録シートが得られることが明らかとなった。上記シランカップリング剤の溶液を、色材受容層に含浸させることにより、色材受容層の多数の空隙内に上記シランカップリング剤が入り込んで、その空隙表面に吸着、互いに反応して硬化物を形成する。このような本発明の色材受容層は上記シランカップリング剤の硬化物を色材受容層の多数の空隙内に均一に保持した層ということができる。従って、本発明の色材受容層は、高い空隙率を保持しながら、色素を吸着する第四級アンモニウム塩が層内に均一に保持された層であることから、インク吸収性と混色染みの抑制が充分で画像の解像度が高い優れた特性を示すものと考えられる。

【0011】従って、本発明はインクジェット記録、熱転写記録又は電子写真記録により画像シートを得ることができる色材受容層を有する記録用シートを提供することを目的とする。特に、本発明は、液状インクを迅速に吸収し、インク染みやインク溜まりの無い精細な画像を得ることができ、且つ優れた耐水性を有するインクジェット記録に適した記録用シートを提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的は、支持体上に色材受容層が設けられてなる記録用シートにおいて、該色材受容層が、無機微粒子及び水溶性樹脂からなる層の表面に第四級アンモニウム塩を有するシランカップリング剤を含む溶液を、塗布、乾燥することにより得られる層であることを特徴とする記録用シートにより達成することができる。

【0013】上記本発明の記録用シートの好ましい態様は下記のとおりである。

- 1) 上記シランカップリング剤が互いに結合した硬化物を形成している上記記録用シート。
- 2) 上記色材受容層が、多数の空隙を有する層である上記記録用シート。
- 3) 上記無機微粒子が、シリカ微粒子（好ましくは平均1次粒子径が10nm以下）である上記記録用シート。
- 4) 上記水溶性樹脂が、ポリビニルアルコールである上記記録用シート。
- 5) 無機微粒子と水溶性樹脂の重量比が1.5:1～10:1の範囲にある上記記録用シート。
- 6) 色材受容層が、70%以上の光線透過率を有する上記記録用シート。
- 7) 色材受容層が、50%以上の空隙率を有する上記記録用シート。
- 8) 色材受容層の層厚が、10～50μmであるインクジェット記録用の上記記録用シート。
- 9) 色材受容層の層厚が、0.1～10μmである電子写真用又は感熱記録用上記記録用シート。
- 10) 上記シランカップリング剤が、100～3600

mg/m²（好ましくは250～2200mg/m²）の範囲で塗布により含有されている上記記録用シート。尚、上記シランカップリング剤の含有量は、微量全窒素分析装置（TN-10、三菱化成（株）製）を用いて、窒素原子の定量分析することにより求めた。

【0014】本発明の記録用シートは、支持体と、支持体上に形成された色材受容層とからなる基本構成を有する。本発明の記録用シートは、例えば下記のようにして製造することができる。

【0015】上記支持体として使用できる材料としては、透明でOHPあるいはバックライトディスプレイで使用される時の輻射熱に耐える性質を有する材料を用いることが好ましいが、紙等の不透明な支持体を用いても良い。透明支持体用の材料としては、ポリエチレンフタレート等のポリエステル類；ニトロセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロースエステル類、さらにポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等を挙げることができる。これらの中で、ポリエチレンフタレートが好ましい。支持体の厚さは、特に制限はないが、50～200μmのものが取り扱い易く好ましい。また支持体はコロナ放電処理、火炎処理、紫外線照射処理を施したものを使用してもよい。

【0016】本発明の色材受容層は、水溶性樹脂、無機微粒子を主成分とし、さらに第四級アンモニウム塩を有するシランカップリング剤あるいはその硬化物等を含有している。本発明の第四級アンモニウム塩を有するシランカップリング剤あるいはその硬化物等を含有した色材受容層とは、第四級アンモニウム塩を有するシランカップリング剤あるいはそれらの自己硬化物（架橋物）を層表面及び層内に吸着、含有した層（無機微粒子、特に微細なシリカ粒子を使用した層は微細な空隙が無数に存在し、その中にカップリング剤が入り込み、硬化していると考えられる）である。また、シランカップリング剤、その硬化物等は、色材受容層の内部および表面に存在する場合、及び色材受容層の内部に存在する場合があるが、本発明では内部および表面に存在することが好ましい。

【0017】本発明の色材受容層は、例えば下記のようにして製造することができる。水溶性樹脂の例としては、親水性構造単位としてヒドロキシル基を有する樹脂として、ポリビニルアルコール（PVA）、セルロース系樹脂（メチルセルロース（MC）、エチルセルロース（EC）、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）、カルボキシメチルセルロース（CMC）等）、キチン類及びデンプンを；エーテル結合を有する樹脂としてポリエチレンオキサイド（PEO）、ポリプロピレンオキサイド（PPO）、ポリエチレングリコール（PEG）及びポリビニルエーテル（PVE）を；そしてアミド基またはアミド結合を有する樹脂としてポリアクリルアミド

(PAAm) およびポリビニルピロリドン (PVP) を挙げることができる。また、解離性基としてカルボキシル基を有するポリアクリル酸塩、マレイン酸樹脂、アルギン酸塩及びゼラチン類を；スルホン基を有するポリスチレンスルホン酸塩、アミノ基、イミノ基、第3アミン及び第4アンモニウム塩を有するポリアリルアミン (PAA)、ポリエチレンイミン (PEI)、エポキシ化ポリアミド (EPAm)、ポリビニルピリジン及びゼラチン類を挙げることができる。

【0018】無機微粒子としては、例えばシリカ微粒子、コロイダルシリカ、珪酸カルシウム、ゼオライト、カオリナイト、ハロイサイト、白雲母、タルク、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、ペーマイト等を挙げることができる。透明性を低下させない点から屈折率が1.40~1.60にあるものが好ましい。これらの中で、シリカ微粒子が好ましく、さらに平均一次粒子径が10nm以下（好ましくは3~10nm）で且つ屈折率が1.45のシリカ微粒子が好ましい。

【0019】シリカ粒子は、表面のシラノール基による水素結合により粒子同士が付着やすい為、上記のように平均一次粒子径が10nm以下（好ましくは3~10nm）の場合に於いて空隙率の大きい構造を形成することができる。シリカ粒子は製造法により湿式法と乾式法に大別される。湿式法はケイ酸塩の酸分解により活性シリカを生成し、これを適度に重合させ凝集沈降させ含水シリカを得る方法が主流である。一方の乾式法シリカは、ハロゲン化珪素の高温気相加水分解による方法（火炎加水分解法）、ケイ砂とコークスを電気炉中でアークにより加熱還元酸化し、これを空気で酸化する方法（アーク法）で無水シリカを得る方法が主流である。これらの含水シリカ及び無水シリカは表面のシラノール基の密度、空孔の有無等の相違があり異なった性質を示すが、無水珪酸（無水シリカ）の場合に特に空隙率が高い三次元構造を形成し易く好ましい。この理由は明確ではないが表面のシラノール基の密度が含水シリカの場合は5~8個/nm²と多く粒子が密に凝集（アグリゲート）し易く、一方の無水シリカの場合は2~3個/nm²と少ない為、粗な軟凝集（フロキュレート）となり空隙率が高い構造になると推定される。

【0020】透明性の観点からシリカ微粒子に組み合わせる樹脂の種類が重要であり、無水シリカの場合は、PVA特に、低鹼化度（好ましくは鹼化度70~90%）PVAが光透過性の点で好適である。PVAは、構造単位に水酸基を有するが、この水酸基とシリカ粒子表面のシラノール基が水素結合を形成して、シリカ粒子の二次粒子を鎖単位とする三次元網目構造を形成し易くすると考えられる。これにより、空隙率の高い構造の色材受容層が得られると考えられる。このようにして得た色材受容層はインクジェット記録において、毛細管現象によって急速にインクを吸収し且つインクニジミやインク溜まり

りの無い精細な記録が可能であるばかりでなく、感熱記録における色材、そして電子写真記録におけるトナーを強固に接着できる。この理由は、色材やトナーが多孔質層の細孔内にもぐり込み、その結果として三次元網目構造に起因する形状的なアンカー効果により色材等を強固に固定する為である。また、無機微粒子の割合が多い為、耐熱性が高く電子写真記録に於ける耐エンボス性も高い特徴がある。

【0021】無機微粒子（好ましくはシリカ微粒子）と水溶性樹脂の比率（PB比：水溶性樹脂の重量1に対する無機微粒子の重量）は膜構造にも大きな影響を与える。PB比が大きくなると空隙率、細孔容積、表面積（単位重量当たり）が大きくなる。10を超えた場合は、膜強度、乾燥時のヒビ割れに対する効果が無く、1.5未満では空隙が樹脂で塞がれ空隙率が減少してインク吸収性能が低下する。この為、PB比は1.5~10の範囲が好適である。特にOHPフィルムのように手で直接触る場合は十分な膜強度を得る必要があり、PB比は5以下が特に好ましく、またインクジェットプリンターで高速インク吸収性を得る為にはPB比は2以上が特に好ましく、従ってPB比は2~5の範囲がさらに好適である。

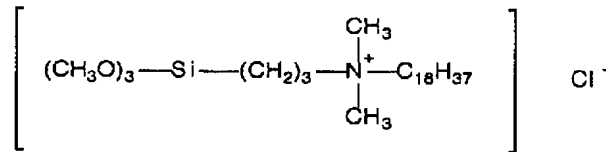
【0022】例えば、上述のような平均一次粒子径が10nm以下の無水シリカと水溶性樹脂をPB比が2~5で水溶液中に完全に分散し塗布乾燥した場合、シリカ粒子の二次粒子を鎖単位とする三次元網目構造が形成され、平均細孔が30nm以下、空隙率が50%以上、細孔比容積0.5ml/g以上、比表面積が100m²/g以上の透光性の多孔質膜（色材受容層）を容易に形成することができる。

【0023】本発明の色材受容層は、上記無機微粒子及び水溶性樹脂を主成分とする層に、さらに第四級アンモニウム塩を有するシランカップリング剤を含む溶液を塗布、乾燥することにより得られる層である。即ち、無数の空隙を有する無機微粒子及び水溶性樹脂からなる層の、その空隙内に主として第四級アンモニウム塩を有するシランカップリング剤の硬化物が付着、含有されている。このような層は、一般に、色材受容層形成用塗布液を塗布、乾燥後、上記シランカップリング剤を含む溶液（又は分散液）を塗布（又は含浸）して、乾燥（好ましくは加熱処理）することにより、形成することができる。

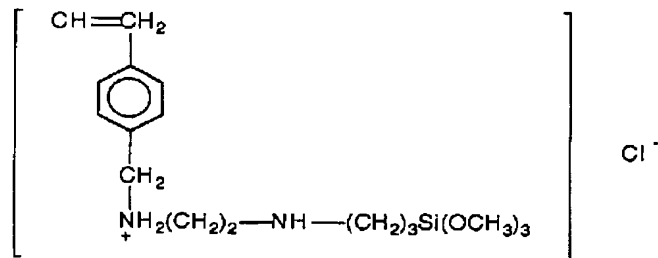
【0024】本発明の色材受容層では、第四級アンモニウム塩を有するシランカップリング剤の自己硬化物が層表面に吸着及び層内の無数の空隙に吸着、含有されている。条件によっては、未反応のシランカップリング剤が残っている場合もある。このような第四級アンモニウム塩を有するシランカップリング剤の硬化物等を空隙内に含有する本発明の色材受容層は、インク滲みやインク溜まりの無い精細な画像を形成可能で、且つ優れた耐水性

を示す。すなわち、第四級アンモニウム塩によりインクが吸着、固定され、且つ第四級アンモニウム塩を有するシランカップリング剤が主に硬化（架橋）あるいは固定されているので、インクが水等の付着により移動することがないと考えられる。第四級アンモニウム塩を有するシランカップリング剤としては、第四級アンモニウム塩とジまたはトリアルコキシシラニル基とを有する化合物が好ましい。好ましいシランカップリング剤の例としては、(1) 3-（トリメトキシシリル）プロピルジメチル*

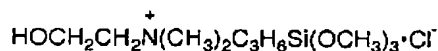
(1)



(2)



(3)



【0026】上記シランカップリング剤の硬化は、複数のアルコキシシラニル基が水（空気中の水分で可能）の存在下にシラノール基に変化し、シランカップリング剤同士（好ましくは加熱により）が、シラノール基間の縮合反応により結合して、架橋構造を形成することにより行なわれる。上記化合物は、色材受容層内に（表面も含む）、100～3600mg/m²の範囲で含有されていることが好ましく、さらに250～2200mg/m²が好ましい。

【0027】色材受容層の層厚は、インクジェット記録の場合は液滴を全て吸収するだけの吸収容量をもつ必要がある。例えば塗膜の空隙率との関連で決定する必要がある。例えばインク量が 8nl/mm² の場合で、空隙率が60%であれば約15μm以上の膜が必要となる。インクジェット記録の場合の場合は、10～50μmの範囲が好ましい。感熱転写や電子写真方式の場合は色材あるいはトナーを表面に吸着することから、薄膜で十分であり、0.1～10μmが好ましい。

* ルオクタデシルアンモニウムクロライド、(2) N-β-（N-ビニルベンジルアミノエチル）-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン及び(3) 3-（トリメトキシシリル）プロピルジメチルヒドロキシエチルアンモニウムクロライドを挙げることができる。これらの化学式を下記に示す。

【0025】

【化1】

【0028】この色材受容層を主として構成する無機微粒子と水溶性樹脂は、それぞれ単一素材でも良いし複数の素材の混合系でもよい。また色材受容層は主として上記無機微粒子と水溶性樹脂からなるがそれ以外に粒子の分散性を高める為に各種の無機塩類、PH調整剤として酸アルカリを含んでいてもよい。また塗布適性や表面品質を高める目的で各種の界面活性剤を使用してもよい。表面の摩擦帯電や剥離帯電を抑制する為、あるいは電子写真法に於いて表面電気抵抗を調整する為にイオン導電性を持つ界面活性剤や電子導電性を持つ金属酸化物微粒子を含んでいてもよい。またインクジェット記録に於いて色素を固定し耐水性を高める目的で媒染剤を使用してもよい。また表面の摩擦特性を低減する目的で各種のマット剤を含んでいてもよい。また色材の劣化を抑制する目的で各種の酸化防止剤、紫外線吸収剤を含んでいてもよい。

【0029】また色材受容層と透明支持体の間に接着性を高めたり、電気抵抗を調整する等の目的で下塗層を設

けてもよい。さらに色材受容層は、透明支持体の片面に設けても良いし、またカール等を抑制する為に、両面に設けても良い。また、色材受容層を片面のみに設ける場合は、その反対面に光透過性を高めるために、反射防止膜を設けても良い。この反射防止膜の屈折率(n_r)は、透明支持体の屈折率が n_s の場合は $n_s^{1/2}$ に近く、そしてその膜厚は $\lambda/4n$ に近いことが好ましい(但し、 λ は使用するOHPランプの波長である)。

【0030】シランカップリング剤を塗布前の色材受容層は、例えば下記のようにして支持体上に設けることができる。色材受容層形成用塗布液は、平均一次粒子径10nm以下のシリカ微粒子を、水中に添加して(例、10~15重量%)、高速回転湿式コロイドミル(例、クレアミックス(エム・テクニク(株)製))を用いて、例えば10000rpm(好ましくは5000~20000rpm)の高速回転の条件で20分間(好ましくは10~30分間)分散させた後、ポリビニルアルコール水溶液(例、シリカの1/3程度の重量のPVAとなるように)を加えて更に、上記と同じ条件で分散を行なうことにより得ることができる。このようにして得られた塗布液は、均一ゾルであり、これを下記の塗布方法により、支持体上に形成することにより、本発明の三次元網目構造を有する色材受容層を得ることができる。即ち、上記均一ゾルの塗布液を支持体上に塗布した後乾燥することにより、溶媒である水を蒸発させる。この蒸発により塗布膜がゲル化濃度に達した時点でウェットゲルが形成され、更に乾燥が進行することにより多孔質キセロゲルが形成され、シランカップリング剤を塗布前の色材受容層(以下「塗布前の色材受容層」という)を得ることができる。

【0031】上記塗布前の色材受容層の形成は、例えば、上記塗布液に所望によりさらに帯電防止剤等を加えて得られた塗布液を上記支持体(フィルム)上に塗布、加熱乾燥することにより実施することができる。塗布 *

(1) 色材受容層形成用塗布液の組成(以下の全ての塗布液の配合量を示す重量部の値は、全て固形分又は不揮発分を表わす)

①乾式シリカ微粒子(平均1次粒子径:7nm; 10重量部

屈折率:1.45;エアロジルA300(日本エアロジル(株)製))

②ポリビニルアルコール(鹸化度88%;重合度3500; 3.3重量部

PVA235(クラレ(株)製))

③イオン交換水

136.0重量部

①のシリカ微粒子を、③のイオン交換水(73.3重量部)中に添加して、高速回転湿式コロイドミル(クレアミックス(エム・テクニク(株)製))を用いて、10000rpmの条件で20分間分散させた後、ポリビニルアルコール水溶液(イオン交換水の残り62.7重量部に溶解させたもの)を加えて、更に上記と同じ条件で分散を行なって色材受容層形成用塗布液を得た。 *

(2) 第四級アンモニウム塩を有するシランカップリング剤溶液の組成

①3-(トリメトキシシリル)プロピルジメチル

5重量部

*は、例えばエアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、バーコーター等の公知の塗布方法で行なうことができる。乾燥は、一般に、50~180℃で0.5~30分間行なわれる。熱風乾燥機により比較的低温で(好ましくは、50~90℃(風速3~8m/秒))で0.5~3分間乾燥した後、更に比較的高温(好ましくは、120~180℃で5~20分間)で乾燥することが、特に膜厚が厚い時の塗布前の色材受容層の乾燥時のワレ防止の点から好ましい。

【0032】得られた塗布前の色材受容層の上に、本発明の第四級アンモニウム塩を有するシランカップリング剤を含む塗布液(溶液)を、上記色材受容層の形成と同様の方法で塗布し、乾燥して、本発明の色材受容層を形成する。塗布液は、例えば、上記化合物を有機溶剤

(例、メタノール、エタノール及びイソプロピルアルコール)に溶解して、あるいは水に分散して、好ましくは0.1~20重量%の濃度となるように調製される。塗布量は、上述の化合物が色材受容層内に前記の量(100~3600mg/m²の範囲)で含むように調整される。乾燥は、化合物が硬化する温度以上で加熱する必要があり、一般に50~180℃で0.5~60分間行なわれ、80~150℃で5~30分間行なわれることが好ましい。

【0033】また、塗布、乾燥後、例えばスーパーカレンダー、グロスカレンダー等で加熱、加圧下にロールニップ間を通すことにより、表面平滑性、透明性及び塗膜強度を向上させることが可能である。しかしながら、このような処理は空隙率を低下させるため(即ちインク吸収性が低下するため)、空隙率の低下が少ない条件を設定して行なう必要がある。

【0034】

【実施例】

【0035】[実施例1]

*【0036】この塗布液を100μmの厚みの二軸延伸したポリエチレンテレフタレート表面をコロナ放電処理し、その表面にエアークナイフコーターを用いて塗布し、熱風乾燥機により70℃(風速5m/秒)で1分間乾燥した後、更に100℃で10分間乾燥した。これにより乾燥膜厚が30μmの色材受容層を形成した。

【0037】

オクタデシルアンモニウムクロライド（前記（１）の化合物；
シランカップリング剤、Polon MF-50：信越化学工業（株）製）

②メタノール

上記溶液を、上記色材受容層上に、＃３．１バーコーターを用いて $1100\text{mg}/\text{m}^2$ の塗布量（固形分）で塗布し、その後 120°C で５分間加熱して、第四級アンモニウム塩を有するシランカップリング剤で処理された色材受容層を形成した。こうして、インクジェット用の記録用シートを得た。

【００３８】〔実施例２〕実施例１において、３－（トリメトキシシリル）プロピルジメチルオクタデシルアンモニウムクロライドの代わりに、 $\text{N}-\beta$ －（ N －ビニルベンジルアミノエチル）－ γ －アミノプロピルトリメトキシシラン（前記（２）の化合物、シランカップリング剤、SZ6032シラン：トーレ・シリコン（株）製）を用い、塗布量（固形分）を $1070\text{mg}/\text{m}^2$ に変更した以外は実施例１と同様にしてインクジェット用の記録用シートを作製した。

【００３９】〔実施例３〕実施例１において、３－（トリメトキシシリル）プロピルジメチルオクタデシルアンモニウムクロライドの代わりに、３－（トリメトキシシリル）プロピルジメチルヒドロキシエチルアンモニウムクロライド（前記（３）の化合物）を用い、塗布量（固形分）を $1200\text{mg}/\text{m}^2$ に変更した以外は実施例１と同様にしてインクジェット用の記録用シートを作製した。

【００４０】〔比較例１〕実施例１において、３－（トリメトキシシリル）プロピルジメチルオクタデシルアンモニウムクロライドのメタノール溶液の代わりに、カチオン性ポリマー（KR-850、荒川化学工業（株）製）の溶液（５重量％）を使用した以外は実施例１と同様にしてインクジェット用の記録用シートを作製した。

【００４１】〔比較例２〕実施例１において、乾式シリカ微粒子（エアロジルA300）の代わりにアミノプロピルトリエトキシシランで処理した無定形シリカ（サイロイド404：富士デヴィソン化学（株）製）を使用して、色材受容層形成用塗布液を作製し、第四級アンモニウム塩と互いに反応可能な複数の官能基とを有する化合物の溶液の塗布を行なわなかった以外は実施例１と同様＊

9.5 重量部

＊にしてインクジェット用の記録用シートを作製した。

【００４２】上記で得られたインクジェット用の記録用シートについて、以下の測定方法によってそのインクジェット適性を評価した。

（１）インク吸収速度

インクジェットプリンター（PIXELJET；キャノン（株）製）により、記録用シートへの黒のベタ印字直後（約１０秒後）に紙を接触押圧し、インクの紙への転写の有無で下記のように判定した。

AA：紙にインキが転写されなかった。

CC：紙にインキが転写された。

（２）インク混色滲み

上記と同一のプリンターを用いて、記録用シートに印刷された黒のベタ印字部境界における滲み出し程度によって判定した。

AA：滲み出しがなかった。

BB：滲み出しが少し認められた。

CC：滲み出しがかなり認められた。

（３）ドット径

上記と同一のプリンターを用いて、黒インクの記録用シートに印刷されたドットの直径を顕微鏡で測定した。

（４）耐水性

上記と同一のプリンターを用いて、黒インクが印刷された記録用シートを水中に６０秒浸漬したのち、取り出してインクの滲みの程度を観察し、下記のように評価した。

AA：滲み出しがほとんどなかった。

BB：滲み出しが少し認められた。

CC：滲み出しがかなり認められた。

（５）平行光線透過率

ヘイズメーター（HGM-2DP；スガ試験機（株）製）を用い平行光線透過率を測定した。上記評価の結果を下記の表１に示す。

【００４３】

【表１】

表１

	インク 吸収速度	インク 混色滲み	ドット直径 (μm)	耐水性	透過率 (%)
実施例１	AA	AA	99	AA	80.5
実施例２	AA	AA	101	AA	81.2
実施例３	AA	AA	100	AA	83.0
比較例１	BB	BB	112	BB	69.6
比較例２	BB	BB	130	BB	31.0

【0044】

【発明の効果】本発明の記録用シートは、インクジェット記録においては液状インクを早く吸収しインク滲みやインク溜まりの無い精細な画像が得ることができる。更に、得られた画像の耐水性も優れており、過って水等を記録シートに付着させても画像の滲みはほとんど発生し*

* ない。また、インクの吸収性、滲み防止に優れていることから、熱転写記録や電子写真記録においても色材あるいはトナーの接着性が向上する。従って、本発明の記録用シートは種々の記録方法に適した記録用シートであるといえることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
G 0 3 G 7/00

識別記号

片内整理番号

J

F I

技術表示箇所